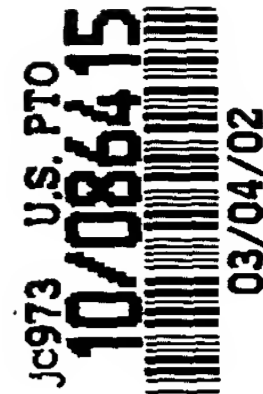


日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

#5

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 3月 2日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-059027

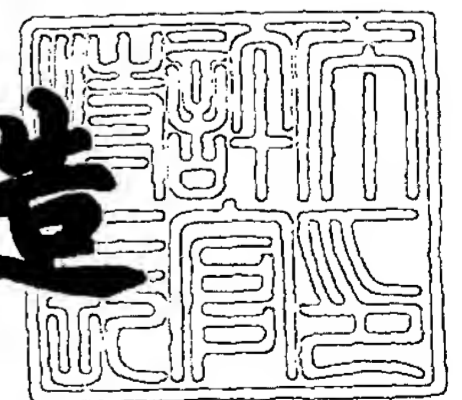
出 願 人  
Applicant(s):

株式会社リコー

2001年11月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3103031

【書類名】 特許願

【整理番号】 0100618

【提出日】 平成13年 3月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 電子写真トナー用外添剤、電子写真用トナー及び電子写真現像装置

【請求項の数】 26

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 杉浦 英樹

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 近藤 富美雄

【特許出願人】

    【識別番号】 000006747

    【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

    【識別番号】 100074505

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 池浦 敏明

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 特願2000-133883

    【出願日】 平成12年 5月 2日

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 009036

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 1 - 0 5 9 0 2 7

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真トナー用外添剤、電子写真用トナー及び電子写真現像装置

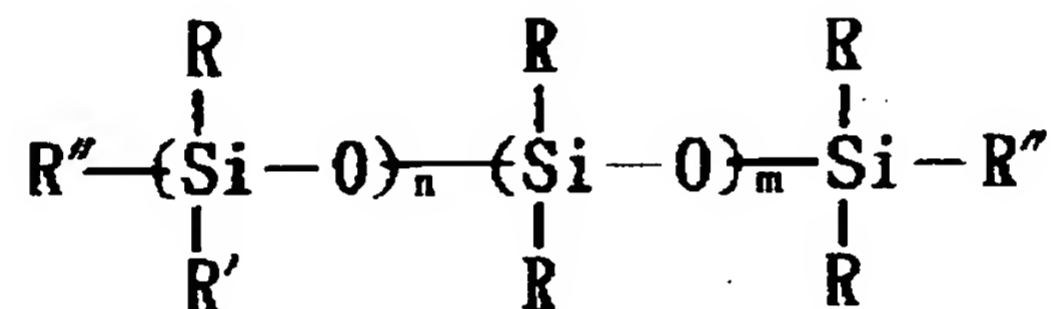
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 疎水化処理された一次粒子の平均粒径が 1 0 0 n m 以下の無機微粒子からなり、該溶媒処理残存成分に少なくともオルガノポリシロキサン構造を含むことを特徴とする電子写真トナー用外添剤。

【請求項 2】 該オルガノポリシロキサン構造が下記一般式 A で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真トナー用外添剤。

【化 1】

一般式 A



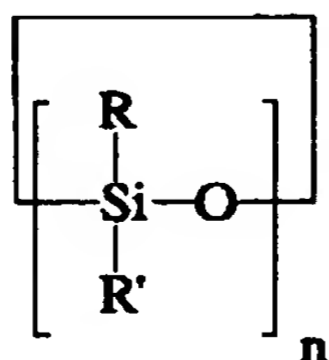
(上記式中、R は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、R' はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコンオイル変性基、R'' は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又はアルコキシ基である。ただし重合度 n, m は、 $1 \leq (n + m)$  である。)

【請求項 3】 疎水化処理された一次粒子の平均粒径が 1 0 0 n m 以下の無機微粒子からなり、該溶媒処理残存成分の熱分解成分中に、少なくとも環状シロキサン構造を含むことを特徴とする電子写真トナー用外添剤。

【請求項 4】 該環状シロキサン構造が下記一般式 B で表される (ただし  $3 \leq n$ ) ことを特徴とする請求項 3 に記載の電子写真トナー用外添剤。

【化 2】

一般式 B

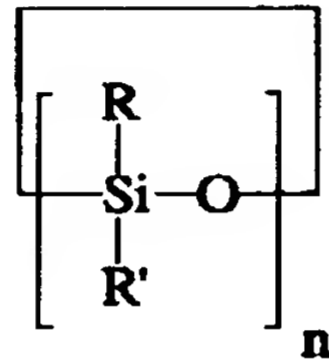


(上記式中、Rは炭素数1～3のアルキル基、R' はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコンオイル変性基である。)

【請求項5】 該環状シロキサン構造が下記一般式Bで表される(ただし $4 \leq n$ ) ことを特徴とする請求項3に記載の電子写真トナー用外添剤。

【化3】

一般式B



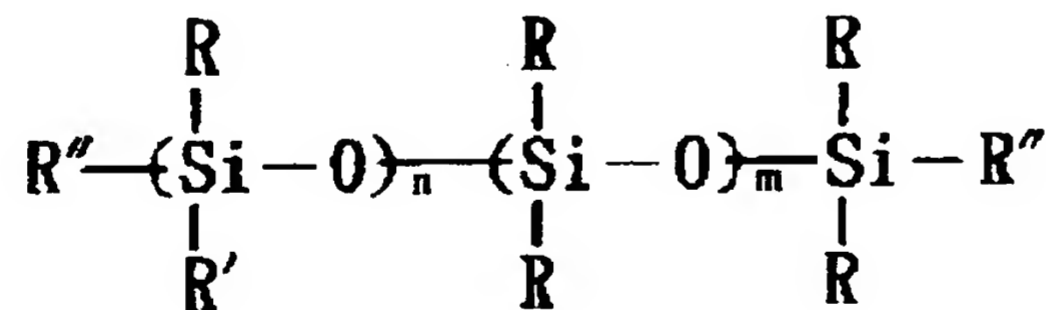
(上記式中、Rは炭素数1～3のアルキル基、R' はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコンオイル変性基である。)

【請求項6】 シリコンオイルによって処理された、一次粒子の平均粒径が100nm以下の無機微粒子からなり、該溶媒処理残存成分に少なくともオルガノポリシロキサン構造を含むことを特徴とする電子写真トナー用外添剤。

【請求項7】 該オルガノポリシロキサン構造が下記一般式Aで表されることを特徴とする請求項6に記載の電子写真トナー用外添剤。

【化4】

一般式A



(上記式中、Rは炭素数1～3のアルキル基、R' はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコンオイル変性基、R'' は炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシ基である。ただし重合度n, mは、 $1 \leq (n + m)$  である。)

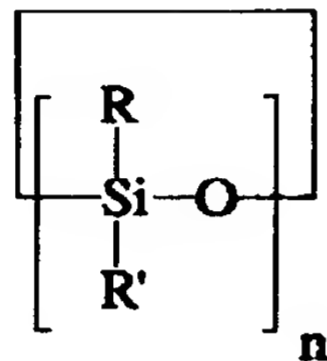
【請求項8】 シリコンオイルによって処理された、一次粒子の平均粒径が100nm以下の無機微粒子からなり、該溶媒処理残存成分の熱分解成分中に、少なくとも環状シロキサン構造を含むことを特徴とする電子写真トナー用外添

剤。

【請求項 9】 該環状シロキサン構造が下記一般式 B で表される（ただし  $3 \leq n$ ）ことを特徴とする請求項 8 に記載の電子写真トナー用外添剤。

【化 5】

一般式 B

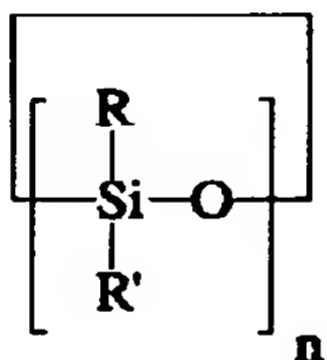


（上記式中、R は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、R' はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコーンオイル変性基である。）

【請求項 10】 該環状シロキサン構造が下記一般式 B で表される（ただし  $4 \leq n$ ）ことを特徴とする請求項 8 に記載の電子写真トナー用外添剤。

【化 6】

一般式 B



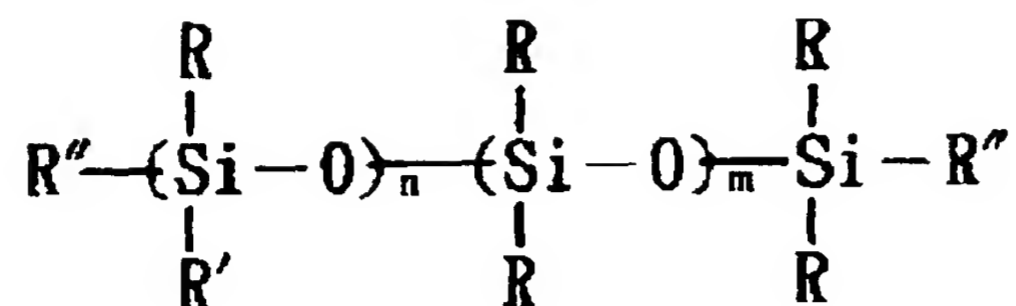
（上記式中、R は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、R' はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコーンオイル変性基である。）

【請求項 11】 シリコーンオイルとともに加熱処理された、一次粒子の平均粒径が 100 nm 以下の無機微粒子からなり、該溶媒処理残存成分に少なくともオルガノポリシロキサン構造を含むことを特徴とする電子写真トナー用外添剤。

【請求項 12】 該オルガノポリシロキサン構造が下記一般式 A で表されることを特徴とする請求項 11 に記載の電子写真トナー用外添剤。

## 【化 7】

## 一般式 A



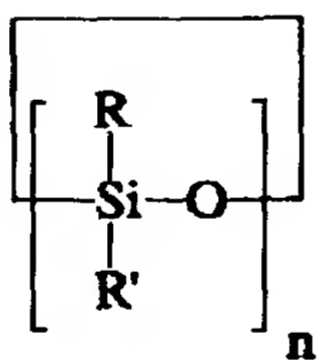
(上記式中、Rは炭素数1～3のアルキル基、R'はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコーンオイル変性基、R''は炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシ基である。ただし重合度n, mは、 $1 \leq (n + m)$ である。)

【請求項13】 シリコーンオイルとともに加熱処理された、一次粒子の平均粒径が100nm以下の無機微粒子からなり、該溶媒処理残存成分の熱分解成分中に、少なくとも環状シロキサン構造を含むことを特徴とする電子写真トナー用外添剤。

【請求項14】 該環状シロキサン構造が下記一般式Bで表される(ただし $3 \leq n$ )ことを特徴とする請求項13に記載の電子写真トナー用外添剤。

## 【化 8】

## 一般式 B

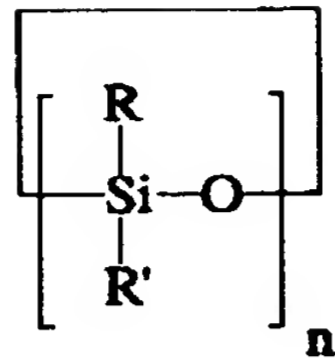


(上記式中、Rは炭素数1～3のアルキル基、R'はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコーンオイル変性基である。)

【請求項15】 該環状シロキサン構造が下記一般式Bで表される(ただし $4 \leq n$ )ことを特徴とする請求項13に記載の電子写真トナー用外添剤。

【化 9】

一般式 B



(上記式中、Rは炭素数1～3のアルキル基、R'はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコンオイル変性基である。)

【請求項16】 無機微粒子がシリカ、酸化チタン又はアルミナからなることを特徴とする請求項1～15のいずれか一項に記載の電子写真トナー用外添剤。

【請求項17】 請求項1～16のいずれか一項に記載の電子写真トナー用外添剤の製造方法であって、疎水化処理剤を無機微粒子に付着処理しながら又は付着処理の後に、加熱処理を行うことを特徴とする電子写真トナー用外添剤の製造方法。

【請求項18】 少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる体積平均粒径15  $\mu\text{m}$ 以下の電子写真用トナーにおいて、少なくとも請求項1～16のいずれか一項に記載の電子写真トナー用外添剤が該トナーに混合されていることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項19】 請求項1～16のいずれか一項に記載の電子写真トナー用外添剤と、1種以上のこれよりも一次粒子の平均粒径が小さい外添剤とが該トナーに混合されていることを特徴とする請求項18に記載の電子写真用トナー。

【請求項20】 請求項1～16のいずれか一項に記載の電子写真トナー用外添剤と、1種以上のこれよりも平均粒径の大きな樹脂微粒子とが該トナーに混合されていることを特徴とする請求項18に記載の電子写真用トナー。

【請求項21】 請求項1～16のいずれか一項に記載の電子写真トナー用外添剤と、これよりも一次粒子の平均粒径が小さい外添剤と、請求項1～15のいずれか一項に記載の電子写真トナー用外添剤よりも平均粒径の大きな樹脂微粒子とが該トナーに混合されていることを特徴とする請求項18に記載の電子写真

用トナー。

【請求項 2 2】 静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像装置において、用いる現像剤が、磁性粒子からなるキャリアと請求項 1 8 ～ 2 1 のいずれか一項に記載の電子写真用トナーとからなる二成分系の現像剤であることを特徴とする電子写真現像装置。

【請求項 2 3】 静電荷像担持体上の多色に分割された静電荷像を複数の多色からなる静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に多数回もしくは一括して静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像装置において、用いる現像剤が、磁性粒子からなるキャリアと請求項 1 8 ～ 2 1 のいずれか一項に記載の電子写真用トナーとからなる二成分系の現像剤であることを特徴とする電子写真現像装置。

【請求項 2 4】 現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、静電荷像担持体上に形成された多色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により現像し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に多数回もしくは一括して静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像装置において、用いる現像剤が、請求項 1 8 ～ 2 1 のいずれか一項に記載されている電子写真用トナーからなる一成分系の現像剤であることを特徴とする電子写真現像装置。

【請求項 2 5】 現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、静電荷像担持体上に形成された多色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により、それぞれの色に対応した複数の静電荷像担持体上に現像し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に順次静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像装置において、用いる現像剤が、請求項 1 8 ～ 2 1 のいずれか一項に記載の電子写真用トナーからなる一成分系の

現像剤であることを特徴とする電子写真現像装置。

【請求項 2 6】 少なくとも静電荷像担持体を転写材の定着で駆動させる機構を含む画像形成装置に用いる電子写真現像装置において、用いる現像剤が、請求項 1 ～ 1 6 のいずれか一項に記載の外添剤がトナーに混合されている電子写真用トナー、又は、請求項 1 8 ～ 2 1 のいずれか一項に記載されている電子写真用トナーからなる一成分系または二成分系の現像剤であることを特徴とする電子写真現像装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像する為の現像剤に使用される電子写真用トナー、それに用いられる外添剤及び、該トナーを使用する電子写真現像装置に関する。更に詳しくは、本発明は、直接又は間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真トナー用外添剤、電子写真用トナー、電子写真用現像剤、及び電子写真現像装置に関する。また、本発明は、直接又は間接電子写真多色画像現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真トナー用外添剤、電子写真用トナー、電子写真用現像剤、及び電子写真現像装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等において使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及び、キャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

【 0 0 0 3 】

該現像剤に含有されるトナーとしては、静電潜像やプロセスに応じて正帯電トナーと負帯電トナーとがあり、正帯電性を付与するトナーへの添加剤として、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩等の帯電制御剤や、キャリアに所定の帯電能力を付与するためのアクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂などのコーティング剤等が知られている。一方、負帯電性を付与するものとしては、含金属アゾ染料等の帯電制御剤や無機粉末、有機粉末及び、キャリアのコーティング剤等が知られている。

## 【 0 0 0 4 】

そして、トナーの流動特性、帯電特性等を改善する目的でトナー粒子と各種金属酸化物等の無機粉末等を混合して使用方法が提案されており、外添剤と呼ばれている。また必要に応じて該無機粉末表面の疎水性、帯電特性等を改質する目的で特定のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコーンオイル、有機酸等で処理する方法、特定の樹脂を被覆する方法なども提案されている。前記無機粉末としては、例えば、二酸化珪素（シリカ）、二酸化チタン（チタニア）、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅、酸化錫等が知られている。

## 【 0 0 0 5 】

特にシリカや酸化チタン微粒子とジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル等の有機珪素化合物とを反応させシリカ微粒子表面のシラノール基を有機基で置換し疎水化したシリカ微粒子が用いられている。

## 【 0 0 0 6 】

これらのうち十分な疎水性を示し、且つ、トナーに含有された時にその低表面エネルギーから該トナーが優れた転写性を示す疎水化処理剤としては、シリコーンオイルが好ましい。特公平 7 - 3 6 0 0 号公報や特許第 2 5 6 8 2 4 4 号公報にはシリコーンオイルで処理されたシリカの疎水化度が規定されている。また特開平 7 - 2 7 1 0 8 7 号公報や特開平 8 - 2 9 5 9 8 号公報にはシリコーンオイル添加量や添加剤中の炭素含有率が規定されている。

## 【 0 0 0 7 】

外添剤の母剤である無機微粒子を疎水化処理し、高湿度下における現像剤の帯

電性の安定性を確保するためには先に挙げた公報におけるシリコンオイル含有量や疎水化度で満足できた。

## 【 0 0 0 8 】

しかし、シリコンオイルの重要な特異性である低表面エネルギーを利用して現像剤と接触する部材、例えば接触帯電装置、現像剤担持体（スリーブ）やドクターブレード、キャリア、静電潜像担持体（感光体）、中間転写体などへの付着性を下げるための積極的な試みは行われていなかった。特に、感光体への現像剤の付着力が強いことによる地肌汚れや画像における文字部やライン部、ドット部のエッジ部や中央部における転写後のぬけ（現像剤の転写されない部分）はシリコンオイルの添加量や疎水化度を調節するだけでは改良できなかった。さらに凹凸の激しい転写部材への転写時における凹部へ転写できないことによる白抜けも同様に改良できていなかった。

## 【 0 0 0 9 】

特開平 1 1 - 2 1 2 2 9 9 号公報にはシリコンオイルを液体成分として特定量含有させた無機微粒子が開示されている。しかしこのような量の定義（後述）では上述の特性を満足することはできず、また無機微粒子にどのように処理されて付着されたシリコンオイル又はシリコンオイルと同等の機能を発揮する成分又は構造が有効であるかは言及されていなかった。さらにそれら機能性成分、構造の無機微粒子との混在状態についての知見は得られていなかった。

## 【 0 0 1 0 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来技術の問題点を解決し、帯電装置、現像装置、感光体、中間転写体が現像剤によって汚染されることなく高品位な画像、特に長期間、多数枚繰り返し使用しても適正な画像濃度で地肌汚れが極めて少ない現像剤、及びそれに用いられる外添剤を提供し、これを用いた電子写真現像装置を提供することをその課題とする。

## 【 0 0 1 1 】

また、本発明は、どのような転写媒体に対しても、再現性のある画像ぼけ、チリがなく転写抜けのない安定した画像を形成できる現像剤及びそれに用いられる

外添剤を提供し、これを用いた電子写真現像装置を提供することを別の課題とする。

#### 【 0 0 1 2 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らはかかる課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定粒径以下の疎水化処理された無機微粒子であって、該溶媒処理残存成分中に少なくともオルガノポリシロキサン構造を含む無機微粒子あるいは、該溶媒処理残存成分の熱分解成分中に、少なくとも環状シロキサン構造を含む無機微粒子を電子写真トナー用外添剤として電子写真用トナーに用いると、帯電装置、現像装置、感光体、中間転写体が現像剤によって汚染されることなく高品位な画像、特に長期間、多数枚繰り返し使用しても適正な画像濃度で地肌汚れが極めて少ない現像剤及び電子写真現像装置を提供できることを見出した。

#### 【 0 0 1 3 】

また、どのような転写媒体に対しても、画像ぼけがなく、転写抜けのない安定した画像を形成できる現像剤及びそれに用いられる外添剤を提供し、これを用いた電子写真現像装置を提供できることを見出した。これらの効果は以下に述べる理由からであるものと推定される。

#### 【 0 0 1 4 】

無機微粒子の溶媒処理残存成分中にオルガノポリシロキサン構造が存在するということは、溶媒処理では容易に外添剤表面から遊離しない強固に物理吸着したシリコンオイルあるいは外添剤表面に化学結合したオルガノポリシロキサン構造等のオルガノポリシロキサン構造に由来する成分が無機微粒子中に存在することを示す。

#### 【 0 0 1 5 】

容易に外添剤から遊離しない物理吸着したシリコンオイルあるいは化学結合したオルガノポリシロキサン構造が存在すると、その低い表面エネルギーのため、接触する感光体表面の摩擦係数を下げ、感光体の削れや摩耗を防止することができる。また画像における地肌汚れの原因となる現像剤や紙などの転写媒体に含まれる汚染物質や逆帯電、低帯電物質の付着が抑制され、地肌汚れのない高品位

な画像が形成できる。

【 0 0 1 6 】

さらに、容易に外添剤表面から遊離しない物理吸着したシリコンオイルあるいは化学結合したオルガノポリシロキサン構造等を含む外添剤は、同種処理された外添剤で囲まれているトナー間の付着力を上げ、逆に感光体や中間転写体との付着力を下げるができる。通常、文字部、ライン部やドットのエッジや中央などの現像剤が多く付着した部分が転写媒体により圧縮され、感光体や中間転写体との付着性が高まり転写電界では移動できなくなり転写抜けが起こる。

【 0 0 1 7 】

しかし、容易に外添剤表面から遊離しない物理吸着したシリコンオイルあるいは化学結合したオルガノポリシロキサン構造等が存在すると、感光体や中間転写体との付着力が下がり、たとえ現像剤が可とう性の低い、固い転写媒体により強く圧縮されても転写時の抜けが起こらないことを本発明者らは見出した。

【 0 0 1 8 】

こればかりでなく通常は、転写抜けを防ぐために外添剤を多くしてトナー表面の被覆率を上げて感光体等との付着力を下げるという手段がとられているが、逆に、転写の際にトナー同士の静電的反発力に敏感に反応することによって転写媒体上へ移動した画像のぼけ、チリが生じる弊害がある。本発明では、トナー同士の凝集力が高まっているために転写抜けと画像のぼけ、チリの問題を同時に解決する卓越した効果があることも見出された。

【 0 0 1 9 】

また、これらの現象は複数回中間転写媒体や転写媒体に重ねられて、現像、転写が行われるフルカラー画像形成システムにおいて、最も効果を発揮できることも判明した。

【 0 0 2 0 】

このようにトナー同士の凝集性が高まっているためにトナー粒子は転写時に多数の粒子が一体となって移動することができ、凹凸の激しい転写媒体や、紙繊維の間隔が広く開いている転写紙でさえも、均一に転写できることも見出された。

【 0 0 2 1 】

さらに、少なくとも静電荷像担持体を転写材の密着で駆動させる機構を含む画像形成方法においては、転写材を駆動させるために必然的に静電荷像担持体と転写材間に高い圧力がかかり、転写抜け等が発生しやすい状況となるが、このようなシステムでも有効に効果を発揮することが判明した。

## 【 0 0 2 2 】

通常シリコンオイル等の疎水化処理剤はクロロホルム等の溶媒に可溶で、無機微粒子は不溶である。したがってシリコンオイル等の疎水化処理剤は溶媒処理することで容易に溶液中に溶出し、不溶成分中には残らない。したがって容易に外添剤表面から遊離しない強固に物理吸着したシリコンオイルあるいは容易に解離しない化学結合したオルガノポリシロキサン構造等が無機微粒子中に存在することを示す基準として、前記のような溶媒処理後の成分を確認する方法が適当である。

## 【 0 0 2 3 】

また、外添剤の溶媒処理不溶成分の熱分解成分中に少なくとも環状シロキサン構造を含むことで、該溶媒処理不溶成分中にオルガノポリシロキサン構造が含まれるのと同様な効果を示すことが見出された。またこの環状鎖に少なくとも4員環以上の長鎖環状構造を含むことで、その低い表面エネルギーのため、より効果的に本発明の効果が発揮されることが見いだされた。さらにこれらの効果は、外添剤の疎水化処理による効果だけでなく、トナーの溶媒処理不溶成分中に少なくともオルガノポリシロキサン構造を含むか、該溶媒処理不溶成分の熱分解成分中に少なくとも環状シロキサン構造を含むことでも達成可能であることが見出された。

## 【 0 0 2 4 】

かくして本発明によれば、

(1) 疎水化処理された一次粒子の平均粒径が100nm以下の無機微粒子からなり、該溶媒処理残存成分に少なくともオルガノポリシロキサン構造を含むことを特徴とする電子写真トナー用外添剤が提供される。

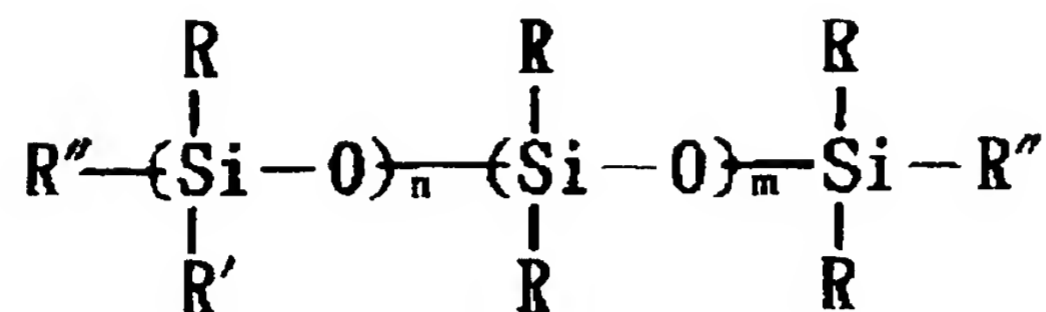
## 【 0 0 2 5 】

(2) また、該オルガノポリシロキサン構造が下記一般式Aで表されることを特

徴とする前記（１）に記載の電子写真トナー用外添剤が提供される。

【化 1 0】

一般式 A



（上記式中、Rは炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、R' はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコンオイル変性基、R'' は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又はアルコキシ基である。ただし重合度 n, m は、 $1 \leq (n + m)$  である。）

【 0 0 2 6】

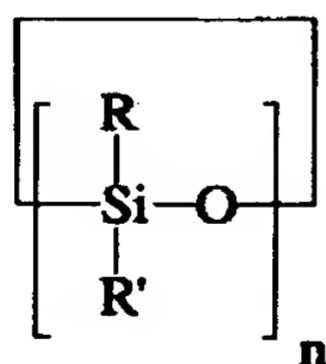
（３）また、疎水化处理された一次粒子の平均粒径が 1 0 0 n m 以下の無機微粒子からなり、該溶媒処理残存成分の熱分解成分中に、少なくとも環状シロキサン構造を含むことを特徴とする電子写真トナー用外添剤が提供される。

【 0 0 2 7】

（４）また、該環状シロキサン構造が下記一般式 B で表される（ただし  $3 \leq n$ ）ことを特徴とする前記（３）に記載の電子写真トナー用外添剤が提供される。

【化 1 1】

一般式 B



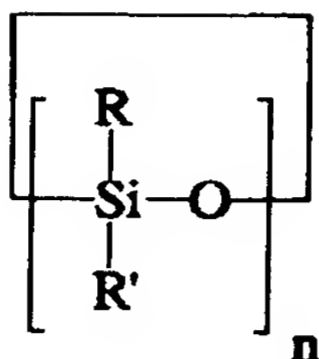
（上記式中、Rは炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、R' はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコンオイル変性基である。）

【 0 0 2 8】

（５）また、該環状シロキサン構造が下記一般式 B で表される（ただし  $4 \leq n$ ）ことを特徴とする前記（３）に記載の電子写真トナー用外添剤が提供される。

【化 1 2】

一般式 B



(上記式中、Rは炭素数1～3のアルキル基、R'はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコンオイル変性基である。)

【0 0 2 9】

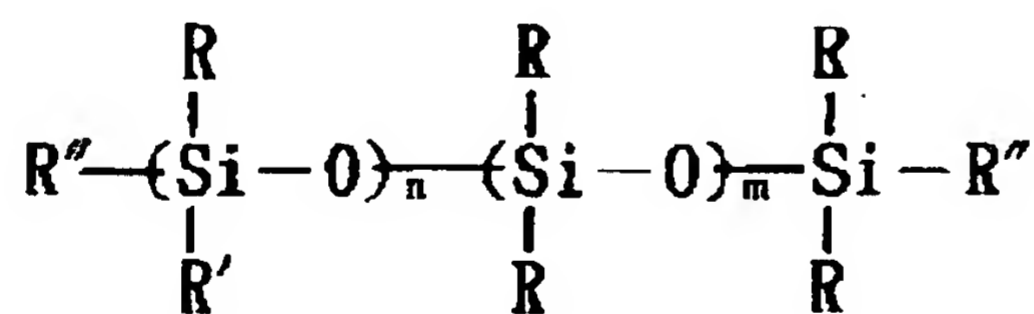
(6) また、シリコンオイルによって処理された、一次粒子の平均粒径が100 nm以下の無機微粒子からなり、該溶媒処理残存成分に少なくともオルガノポリシロキサン構造を含むことを特徴とする電子写真トナー用外添剤が提供される。

【0 0 3 0】

(7) また、該オルガノポリシロキサン構造が下記一般式Aで表されることを特徴とする前記(6)に記載の電子写真トナー用外添剤が提供される。

【化 1 3】

一般式 A



(上記式中、Rは炭素数1～3のアルキル基、R'はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコンオイル変性基、R''は炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシ基である。ただし重合度n, mは、 $1 \leq (n + m)$ である。)

【0 0 3 1】

(8) また、シリコンオイルによって処理された、一次粒子の平均粒径が100 nm以下の無機微粒子からなり、該溶媒処理残存成分の熱分解成分中に、少なくとも環状シロキサン構造を含むことを特徴とする電子写真トナー用外添剤が提

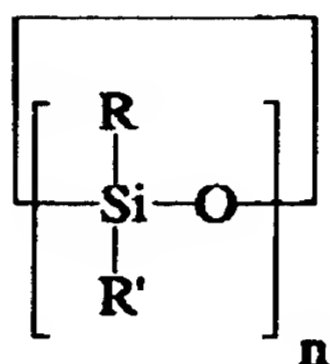
供される。

【 0 0 3 2 】

( 9 ) また、該環状シロキサン構造が下記一般式 B で表される (ただし  $3 \leq n$ ) ことを特徴とする前記 ( 8 ) に記載の電子写真トナー用外添剤が提供される。

【 化 1 4 】

一般式 B



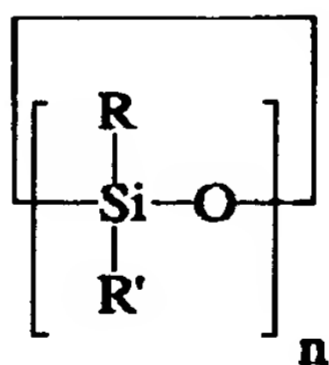
(上記式中、Rは炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、R' はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコーンオイル変性基である。)

【 0 0 3 3 】

( 1 0 ) また、該環状シロキサン構造が下記一般式 B で表される (ただし  $4 \leq n$ ) ことを特徴とする前記 ( 8 ) に記載の電子写真トナー用外添剤が提供される。

【 化 1 5 】

一般式 B



(式中、Rは炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、R' はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコーンオイル変性基である。)

【 0 0 3 4 】

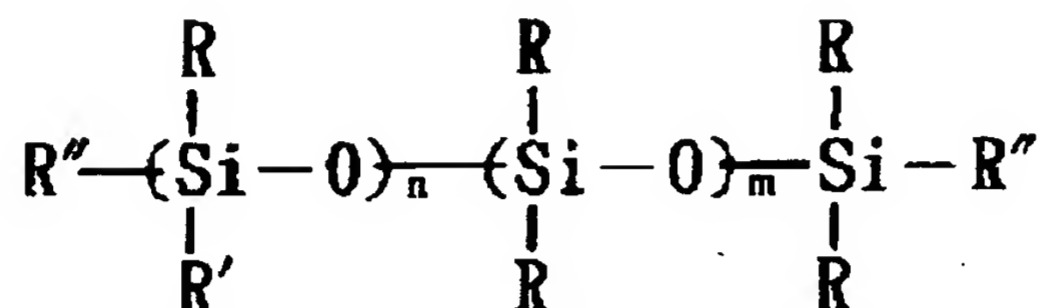
( 1 1 ) また、シリコーンオイルとともに加熱処理された、一次粒子の平均粒径が 1 0 0 n m 以下の無機微粒子からなり、該溶媒処理残存成分に少なくともオルガノポリシロキサン構造を含むことを特徴とする電子写真トナー用外添剤が提供される。

【 0 0 3 5 】

(12) また、該オルガノポリシロキサン構造が下記一般式Aで表されることを特徴とする前記(11)に記載の電子写真トナー用外添剤が提供される。

【化16】

一般式A



(上記式中、Rは炭素数1～3のアルキル基、R'はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコンオイル変性基、R''は炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシ基である。ただし重合度n, mは、 $1 \leq (n + m)$ である。)

【0036】

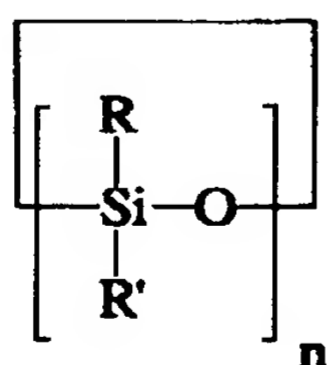
(13) また、シリコンオイルとともに加熱処理された、一次粒子の平均粒径が100nm以下の無機微粒子からなり、該溶媒処理残存成分の熱分解成分中に、少なくとも環状シロキサン構造を含むことを特徴とする電子写真トナー用外添剤が提供される。

【0037】

(14) また、該環状シロキサン構造が下記一般式Bで表される(ただし $3 \leq n$ )ことを特徴とする前記(13)に記載の電子写真トナー用外添剤が提供される。

【化17】

一般式B



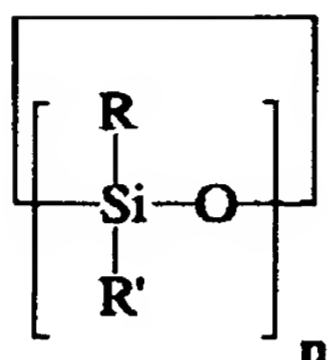
(上記式中、Rは炭素数1～3のアルキル基、R'はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコンオイル変性基である。)

【0038】

(15) 該環状シロキサン構造が下記一般式Bで表される (ただし  $4 \leq n$ ) ことを特徴とする前記 (13) に記載の電子写真トナー用外添剤。

【化 1 8】

一般式B



(上記式中、Rは炭素数1～3のアルキル基、R'はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変成フェニル等のシリコーンオイル変性基である。)

【0 0 3 9】

(16) また、無機微粒子がシリカ、酸化チタン又はアルミナからなることを特徴とする前記 (1) ～ (15) のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤が提供される。

【0 0 4 0】

(17) また、前記 (1) ～ (16) のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤の製造方法であって、疎水化処理剤を無機微粒子に付着処理しながら又は付着処理の後に、加熱処理を行うことを特徴とする電子写真トナー用外添剤の製造方法が提供される。

【0 0 4 1】

(18) また、少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる体積平均粒径  $1.5 \mu\text{m}$  以下の電子写真用トナーにおいて、少なくとも前記 (1) ～ (16) のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤が該トナーに混合されていることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。

【0 0 4 2】

(19) また、前記 (1) ～ (16) のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤と、1種以上のこれよりも一次粒子の平均粒径が小さい外添剤が該トナーに混合されていることを特徴とする前記 (18) に記載の電子写真用トナーが提供される。

【 0 0 4 3 】

( 2 0 ) また、前記 ( 1 ) ～ ( 1 6 ) のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤と、1 種以上のこれよりも平均粒径の大きな樹脂微粒子とが該トナーに混合されていることを特徴とする前記 ( 1 8 ) に記載の電子写真用トナーが提供される。

【 0 0 4 4 】

( 2 1 ) また、前記 ( 1 ) ～ ( 1 6 ) のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤と、これよりも一次粒子の平均粒径が小さい外添剤と、前記 ( 1 ) ～ ( 1 5 ) のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤よりも平均粒径の大きな樹脂微粒子とが該トナーに混合されていることを特徴とする前記 ( 1 8 ) に記載の電子写真用トナーが提供される。

【 0 0 4 5 】

( 2 2 ) また、静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像装置において、用いる現像剤が、磁性粒子からなるキャリアと前記 ( 1 8 ) ～ ( 2 1 ) のいずれかに記載の電子写真用トナーとからなる二成分系の現像剤であることを特徴とする電子写真現像装置が提供される。

【 0 0 4 6 】

( 2 3 ) また、静電荷像担持体上の多色に分割された静電荷像を複数の多色からなる静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に多数回もしくは一括して静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像装置において、用いる現像剤が、磁性粒子からなるキャリアと前記 ( 1 8 ) ～ ( 2 1 ) のいずれかに記載の電子写真用トナーとからなる二成分系の現像剤であることを特徴とする電子写真現像装置が提供される。

【 0 0 4 7 】

( 2 4 ) また、現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、静電荷像担持体上

に形成された多色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により現像し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に多数回もしくは一括して静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像装置において、用いる現像剤が、前記（１８）～（２１）のいずれかに記載されている電子写真用トナーからなる一成分系の現像剤であることを特徴とする電子写真現像装置が提供される。

## 【 0 0 4 8 】

（２５）また、現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、静電荷像担持体上に形成された多色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により、それぞれの色に対応した複数の静電荷像担持体上に現像し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に順次静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像装置において、用いる現像剤が、前記（１８）～（２１）のいずれかに記載の電子写真用トナーからなる一成分系の現像剤であることを特徴とする電子写真現像装置が提供される。

## 【 0 0 4 9 】

（２６）少なくとも静電荷像担持体を転写材の定着で駆動させる機構を含む画像形成装置に用いる電子写真現像装置において、用いる現像剤が、前記（１）～（１６）のいずれかに記載の外添剤がトナーに混合されている電子写真用トナー、又は、前記（１８）～（２１）のいずれかに記載されている電子写真用トナーからなる一成分系または二成分系の現像剤であることを特徴とする電子写真現像装置。

## 【 0 0 5 0 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の電子写真トナー用外添剤、電子写真用トナー及び電子写真現像装置について詳述する。

## 【 0 0 5 1 】

## （疎水化処理剤）

本発明に用いる疎水化処理剤としては例えば、シリコンオイル、シランカッ

プリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤等が使用できる。またそれらを組み合わせて用いても良い。具体的には、ジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 $\alpha$ -クロルエチルトリクロルシラン、P-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、クロルメチルトリクロルシラン、P-クロルフェニルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリス ( $\beta$ -メトキシエトキシ) シラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルジクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン、オクチルトリクロルシラン、デシルトリクロルシラン、ノニルトリクロルシラン、(4-*t*-プロピルフェニル) トリクロルシラン、(4-*t*-ブチルフェニル) トリクロルシラン、ジペンチルジクロルシラン、ジヘキシルジクロルシラン、ジオクチルジクロルシラン、ジノニルジクロルシラン、ジデシルジクロルシラン、ジドデシルジクロルシラン、ジヘキサデシルジクロルシラン、(4-*t*-ブチルフェニル) -オクチルジクロルシラン、ジオクチルジクロルシラン、ジデセニルジクロルシラン、ジノネニルジクロルシラン、ジ-2-エチルヘキシルジクロルシラン、ジ-3, 3-ジメチルペンチルジクロルシラン、トリヘキシルクロルシラン、トリオクチルクロルシラン、トリデシルクロルシラン、ジオクチルメチルクロルシラン、オクチルジメチルクロルシラン、(4-*t*-プロピルフェニル) -ジエチルクロルシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ジエチルテトラメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサトリルジシラザン等が使用できるが、これらに限定されない。

## 【 0 0 5 2 】

(シリコーンオイル)

本発明に用いるシリコーンオイルとしては、例えばジメチルシリコーンオイル

、メチルフェニルシリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、メチル  
ハイドロジェンシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、フッ素変性  
シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコール変性シリ  
コーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エ  
ポキシ・ポリエーテル変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル  
、カルボキシル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、アク  
リル、メタクリル変性シリコーンオイル、 $\alpha$ メチルスチレン変性シリコーンオイ  
ル等が使用できる。

## 【 0 0 5 3 】

(無機微粒子)

本発明の無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン  
酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチ  
ウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石  
、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化  
マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウ  
ム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。その中でも特にシリカ  
と二酸化チタンが好ましい。添加量はトナーに対し 0.1 から 5 重量%、好まし  
くは 0.3 から 3 重量%を用いることができる。

## 【 0 0 5 4 】

本発明に好ましく用いられるものとしては、日本アエロジル社製、MOX 8 0  
(平均粒子径、約 3 0 n m)、OX 5 0 (平均粒子径、約 4 0 n m) 及び TT 6  
0 0 (平均粒子径、約 4 0 n m)、出光興産社製、IT-P B (平均粒子径、約  
4 0 n m) 及び IT-P C (平均粒子径、約 6 0 n m)、富士チタン工業社製、  
TAF 1 1 0 A (平均粒子径、約 4 0 ~ 5 0 n m) 及び TAF 5 1 0 (平均粒子  
径、約 4 0 ~ 5 0 n m) 等が都合よく使用できる。これらの無機微粒子は、電子  
写真用トナーとして用いる際には、単独で用いても 2 種以上混合して用いても良  
い。

## 【 0 0 5 5 】

(無機微粒子粒子径)

疎水化処理剤で処理された無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、100 nm以下、好ましくは5 nm以上70 nm以下である。この範囲より小さいと、無機微粒子がトナー中に埋没し、その機能が有効に発揮されにくい。またこの範囲より大きいと、無機微粒子の表面積が少なくなり、オルガノポリシロキサン構造あるいは強固に付着したシリコンオイル等が、感光体表面と接触する面積が減少し、当発明の効果が発揮しにくい。またここでの平均粒径は、数平均の粒子径である。本発明に使用される無機微粒子の粒子径は、動的光散乱を利用する粒径分布測定装置、例えば（株）大塚電子製のDLS-700やコールターエレクトロニクス社製のコールターN4により測定可能である、しかし疎水化処理後の粒子の二次凝集を解離することは困難であるため、走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により得られる写真より直接粒径を求めることが好ましい。この場合少なくとも100個以上の無機微粒子を観察しその長径の平均値を求める。

## 【0056】

## （疎水化処理方法）

あらかじめ数百℃のオーブンで充分脱水乾燥した無機微粒子と疎水化処理剤を均一に接触させ、無機微粒子表面に付着させる。付着させるには無機微粒子粉体と疎水化処理剤を回転羽根等の混合機により充分粉体のまま混合させたり、疎水化処理剤が希釈できる比較的低沸点の溶剤により疎水化処理剤を溶解させ、無機微粒子粉体を液中に含浸させ溶剤を除去乾燥させる方法により作成できる。疎水化処理剤の粘度が高い場合には液中で処理するのが好ましい。

## 【0057】

その後疎水化処理剤が付着した無機粉体を100℃から数百℃のオーブン中で熱処理を施すことにより、無機粉体表面の水酸基を用いて金属と疎水化処理剤とのシロキサン結合を形成させたり、疎水化処理剤自身をさらに高分子化、架橋することができる。あらかじめ疎水化処理剤中に酸やアルカリ、金属塩、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート等の触媒を含ませて反応を促進させても良い。ここで疎水化処理剤は、シリコンオイルであればなお効果が発揮される。また無機微粒子はシランカップリング剤等の疎水化剤による処理の後にシリコンオイル処理を行っても良い。あらかじめ疎水化されている無機粉体

の方がシリコンオイルの吸着量は多くなる。この熱処理により生成した無機微粒子の溶媒処理残存成分中にオルガノポリシロキサン構造を持つ無機微粒子あるいは、該溶媒処理残存成分の熱分解成分中に、少なくとも環状シロキサン構造を含む無機微粒子が生成される。

【 0 0 5 8 】

本発明におけるオルガノポリシロキサン構造あるいは環状シロキサン構造は、微粒子表面の細孔等に強固に物理吸着しているシリコンオイルあるいは、無機微粒子表面と化学結合してオルガノポリシロキサン構造等から由来すると考えられる。より詳しくは溶媒等では容易に溶解しない不溶成分中に含まれるもので、後に述べる測定法により検出される。

【 0 0 5 9 】

(溶媒処理残存成分の測定)

溶媒処理残存成分の構造の測定は、以下の熱分解ガスクロマトグラフィー&マススペクトロスコピー (Py-GCMS) 法によって測定することができ、これらの装置、条件に限定されない。

【 0 0 6 0 】

1. 溶媒処理

試料をクロロホルムに浸漬、攪拌、放置する。遠心分離により上澄み液を除去した後の固形分に、新たにクロロホルムを加え、攪拌、放置する。この操作を繰り返し、溶媒処理残存成分を得る。得られた溶媒処理残存成分を以下のPy-GCMSにより測定した。

【 0 0 6 1 】

2. Py-GCMS測定

Py-GCMS測定は、以下の装置、条件により測定した。

- ・ 装置： 島津製作所QP5000 島津CRASS-5000
- ・ 熱分解装置： 日本分析工業JHP-3S
- ・ 熱分解温度： 670℃×4秒
- ・ カラム： DB-5 (J&W Co.) L=30m  
I. D=0.25mm Film=0.25μm

- ・ カラム温度： 4 0 ℃（保持 2 分）～ 3 2 0 ℃（1 0 ℃／m i n 昇温）
- ・ I n j . 温度： 3 2 0 ℃
- ・ キャリアガス圧力： 9 0 k P a（保持 2 分）～  
1 5 0 k P a（2 k P a 昇圧）
- ・ イオン化方式： E I 法
- ・ 電子電圧： 7 0 e V
- ・ 質量検出範囲： 2 5 m / z ～ 6 5 0 m / z
- ・ 分析ロッド： プリロッド付円筒形四重極
- ・ 検出器電圧： 1 . 1 0 V

【 0 0 6 2 】

得られた P y - G C パイログラム、マススペクトルパターンよりオルガノポリシロキサン構造、あるいは、それに由来する環状シロキサンが測定できる。

【 0 0 6 3 】

（その他の無機微粒子）

本発明においては、本発明の流動化剤とともに、表面処理を施さない公知の無機微粒子及び／又は、シリコーンオイル又は他の疎水化処理剤により表面処理された公知の無機微粒子を 1 種類以上合わせて使用しても良い。疎水化処理剤としては例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤などが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【 0 0 6 4 】

併用する無機微粒子は本発明の流動化剤よりも平均粒子径が小さいものが用いられる。この小さな無機微粒子によってトナー表面の被覆率が上がり適切な流動性を現像剤に与えることができ、現像時における潜像に対する忠実再現性や現像量を確保することができる。また現像剤保存時のトナーの凝集、固化を防止することができる。添加量はトナーに対し 0 . 0 1 から 5 重量％、好ましくは 0 . 1 から 2 重量％を用いることができる。

【 0 0 6 5 】

（樹脂微粒子）

たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。このような樹脂微粒子と併用することによって現像剤の帯電性が強化でき、逆帯電のトナー粒子を減少させ、地肌汚れを低減することができる。添加量はトナーに対し 0.01 から 5 重量%、好ましくは 0.1 から 2 重量%を用いることができる。

#### 【0066】

(トナーの構成材料)

本発明の電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる体積平均粒径  $15 \mu\text{m}$  以下の電子写真用トナーにおいて、上記の外添剤が該トナーに混合されていることを特徴とするものである。ここで、本発明に用いられる現像剤は製法や材料に関しては公知のものが全て可能である。

#### 【0067】

バインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリ p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、

変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独であるいは混合して使用できる。

## 【 0 0 6 8 】

さらに、本発明の流動化剤との親和性を考慮すると、a) エポキシ樹脂、b) 2価フェノール、及びc) 2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部をするポリオール樹脂を結着樹脂として用いることがより好ましい。ここで、エポキシ樹脂は好ましくはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンを反応させて得られたものであり、2価フェノールとしてはビスフェノールAやビスフェノールFが挙げられる。また、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた生成物をエピクロロヒドリンやβメチルエピクロロヒドリンでグリシジルエーテルにしても良い。また、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、pクミルフェノール等の一価フェノールを反応させても良い。

## 【 0 0 6 9 】

着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマメントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマメントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリ

リアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンB S、パーマネントレッド (F 2 R、F 4 R、F R L、F R L L、F 4 R H)、ファストスカーレットV D、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンG X、パーマネントレッドF 5 R、ブリリアントカーミン6 B、ピグメントスカーレット3 B、ボルドー5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF 2 K、ヘリオボルドーB L、ボルドー1 0 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー (R S、B C)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般にバインダー樹脂1 0 0重量部に対し0. 1～5 0重量部である。

#### 【0 0 7 0】

本発明の現像剤は、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン0 3、第四級アンモニウム塩の

ボントロン P-51、含金属アゾ染料のボントロン S-34、オキシナフトエ酸系金属錯体の E-82、サリチル酸系金属錯体の E-84、フェノール系縮合物の E-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体の TP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ PSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー PR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ NEG VP2036、コピーチャージ NX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体である LR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

## 【0071】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂 100 重量部に対して、0.1～10 重量部の範囲で、好ましくは 2～5 重量部の範囲で用いられる。10 重量部を超える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

## 【0072】

製造される現像剤に離型性を持たせる為に、製造される現像剤の中にワックスを含有させることが好ましい。前記ワックスは、その融点が 40～120℃のものであり、特に 50～110℃のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があります、一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合があります。なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法（DSC）によって求めることができる。すなわち、数 mg の試料を一定の昇温速度、例えば（10℃/min）で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

## 【0073】

本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が70～150℃のポリオレフィンが好ましく、さらには当該軟化点が120～150℃のポリオレフィンが好ましい。

## 【 0 0 7 4 】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1  $\mu$ mのものが好ましい。

## 【 0 0 7 5 】

## (トナーの製造方法)

本発明のトナーの製造方法としては、少なくとも結着剤樹脂、主帯電制御剤及び顔料を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、溶融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有する方法が適用できる。また機械的に混合する工程や溶融混練する工程において、粉碎又は分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。

## 【 0 0 7 6 】

ここで言う製品となる粒子以外の粉末（副製品）とは、溶融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や溶融混練する工程で原料と好ましくは副製品1に対しその他原材料99から副製品50に対し、その他原材料50の重量比率で混合するのが好ましい。

## 【 0 0 7 7 】

少なくとも結着剤樹脂、主帯電制御剤及び顔料、副製品を含む現像剤成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

## 【 0 0 7 8 】

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで溶融混練する。溶融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製 K T K 型 2 軸押出機、東芝機械社製 T E M 型押出機、ケイ・シー・ケイ社製 2 軸押出機、池貝鉄工所社製 P C M 型 2 軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。

## 【 0 0 7 9 】

この溶融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、溶融混練温度は、結着剤樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

## 【 0 0 8 0 】

以上の溶融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際、ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。

## 【 0 0 8 1 】

この粉碎工程が終了した後に、粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  の現像剤を製造する。

## 【 0 0 8 2 】

また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。

## 【 0 0 8 3 】

外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内

部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中又は漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

#### 【 0 0 8 4 】

また、本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア 1 0 0 重量部に対してトナー 1 ~ 1 0 重量部が好ましい。

#### 【 0 0 8 5 】

磁性キャリアとしては、粒子径 2 0 ~ 2 0 0  $\mu$  m 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。またポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂及びスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、及びシリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 1  $\mu$  m 以下のものが好ましい。平均粒子径が 1  $\mu$  m よりも大きくなると、電

気抵抗の制御が困難になる。

【 0 0 8 6 】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【 0 0 8 7 】

(フルカラー画像現像方法)

また、本発明における導電性ブラシを用いた非磁性一成分現像方式において特定の円形度を持つフルカラー用トナーを用いて多数回の現像を順次行い、転写媒体上に順次重ねて転写していく非磁性一成分フルカラープロセスでは、特にハーフトーンの均一再現性にその効果を有効に利用できる。

【 0 0 8 8 】

本発明のフルカラー非磁性一成分画像形成方法とは、現像ローラ及び該現像ローラ上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、導電性ブラシ帯電器及び露光装置によって感光体上に形成された各色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により順次現像し、転写媒体に転写する方法である。

【 0 0 8 9 】

また、本発明のフルカラー非磁性一成分画像形成方法とは、現像ローラ及び該現像ローラ上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色の現像装置によって、それぞれの色に対応した複数の感光体上に、各色に分割された静電潜像を導電性ブラシ帯電器及び露光装置によって形成し、対応する色の現像剤により順次現像し、転写媒体に転写する方法である。

この場合、感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式により現像することが好ましい。

また、感光体上の静電潜像と現像ローラを直接接触させて感光体よりも高速で現像ローラを回転させて現像することが好ましい。

【 0 0 9 0 】

本発明のトナーは、従来より公知であるコロトロン転写装置を備えた電子写真現像装置を用いてもその転写性は改善できるが、静電荷像担持体表面に転写材を

介し転写手段を当接させトナー像を転写材に静電転写する電子写真現像装置に用いた場合、その効果はとりわけ有効なものとなる。

【 0 0 9 1 】

さらに、少なくとも静電荷像担持体を転写材の密着で駆動させる機構を含む電子写真装置の現像装置においては、コロントロン転写方式を用いても、転写材を駆動させるために必然的に静電荷像担持体と転写材間に高い圧力がかかり、転写性が改善されないが、このようなシステムでも有効に効果を発揮する。

【 0 0 9 2 】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下の例において、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。評価結果は表 1 に示した。

【 0 0 9 3 】

実施例 1

(外添剤処理の製造例)

粘度 3 5 0 c s のポリジメチルシロキサン (信越化学社製) を 3 . 0 部、トルエン 1 0 0 部に溶解し、シリカ O X - 5 0 (日本アエロジル社製; 一次粒子の平均粒径 4 0 n m) 3 0 重量部をその中に攪拌しながら超音波照射することによって分散した。凝集物がないことを目視で確認した後に、ロータリーエバポレーターを用いてトルエンを溜去した。得られた固形物を減圧乾燥機にて設定温度 5 0 ℃で恒量になるまで乾燥した。さらに電気炉にて窒素気流下、2 0 0 ℃で 2 時間の加熱処理を行った。得られた粉体はジェットミルにより解砕し、バグフィルターで捕集した。またこのようにして得られた外添剤は、該外添剤のクロロホルム処理残存成分の P y - G C M S 分析でオルガノポリシロキサン構造を含むように疎水化処理分散条件、熱処理条件等を調整して製造した。

【 0 0 9 4 】

(トナー用母剤着色粒子の製造)

水	1 2 0 0 部
フタロシアニングリーン含水ケーキ (固形分 3 0 %)	2 0 0 部

カーボンブラック (MA60 三菱化学社製)

54.0 部

をフラッシャーでよく攪拌した。ここに、ポリエステル樹脂 (酸価 ; 3、水酸基価 ; 25、Mn ; 45000、Mw/Mn ; 4.0、Tg ; 60℃) 1200 部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

## 【0095】

ポリエステル樹脂

100 部

(酸価 3、水酸基価 25、Mn 45000、  
Mw/Mn 4.0、Tg 60℃)

上記マスターバッチ

5 部

帯電制御剤 (オリエント化学社製 ボントロン E-84)

4 部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後ジェットミルによる衝突板方式の粉碎機 (I式ミル ; 日本ニューマチック工業社製) と旋回流による風力分級 (DS分級機 ; 日本ニューマチック工業社製) を行い、体積平均径 13.5 μm のブラック色の着色粒子を得た。

## 【0096】

水

600 部

Pigment Yellow 17 含水ケーキ (固形分50%)

1200 部

をフラッシャーでよく攪拌した。ここに、ポリエステル樹脂 (酸価 ; 3、水酸基価 ; 25、Mn ; 45000、Mw/Mn ; 4.0、Tg ; 60℃) 1200 部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールで2パスし、マスターバッチ顔料を得た。

## 【0097】

ポリエステル樹脂

100 部

(酸価 3、水酸基価 25、Mn 45000、  
Mw/Mn 4.0、Tg 60℃)

上記マスターバッチ

5 部

帯電制御剤（オリエント化学社製 ボントロン E-84） 4 部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、体積平均径  $13.2 \mu\text{m}$  のイエロー色の着色粒子を得た。

【0098】

水

600 部

Pigment Red 57 含水ケーキ（固形分50%）

1200 部

をフラッシャーでよく攪拌した。ここに、ポリエステル樹脂（酸価；3、水酸基価；25、 $M_n$ ；45000、 $M_w/M_n$ ；4.0、 $T_g$ ；60℃）1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスし、マスターバッチ顔料を得た。

【0099】

ポリエステル樹脂

100 部

（酸価 3、水酸基価 25、 $M_n$  45000、 $M_w/M_n$  4.0、 $T_g$  60℃）

上記マスターバッチ

5 部

帯電制御剤（オリエント化学社製 ボントロン E-84） 4 部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、体積平均径  $13.5 \mu\text{m}$  マゼンタ色の着色粒子を得た。

【0100】

水

600 部

Pigment Blue 15:3 含水ケーキ（固形分50%）

1200 部

をフラッシャーでよく攪拌した。ここに、ポリエステル樹脂（酸価；3、水酸基価；25、 $M_n$ ；45000、 $M_w/M_n$ ；4.0、 $T_g$ ；60℃）1200部

を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスし、マスターバッチ顔料を得た。

## 【0101】

ポリエステル樹脂 100部

(酸価 3、水酸基価 25、Mn 45000、  
Mw/Mn 4.0、Tg 60℃)

上記マスターバッチ 3部

帯電制御剤 (オリエント化学社製、ボントロン E-84) 4部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、体積平均径13.4μmのシアン色の着色粒子を得た。

## 【0102】

(外添剤との混合と得られたトナーの評価)

得られた4色の着色粒子100重量部と外添剤製造例で得られた外添剤1.0重量部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き50μmの篩を通過させることにより凝集物を取り除き、電子写真用トナーを得た。

二成分系現像剤で画像評価する場合は、シリコーン樹脂により0.3μmの平均厚さでコーティングされた平均粒径50μmのフェライトキャリアを用い、キャリア100部に対し各色トナー5部を容器が転動して攪拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、現像剤を作成した。

## 【0103】

(カラートナー評価機)

得られたトナーは、4色の現像部が二成分系現像剤を1つのドラム状感光体に各色現像し、中間転写体に順次転写し、転写紙紙等に4色を一括転写する方式のフルカラーレーザー複写機 イマジオカラー 2800を改造した装置 (評価機A) を用いて評価した。この評価機は感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式である。

## 【0104】

## 実施例 2

実施例 1 において、流動化剤のクロロホルム処理残存成分に少なくともオルガノポリシロキサン構造（前記一般式 A）を含むように疎水化処理剤の混合条件、熱処理条件等を調整した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 1 0 5 】

## 実施例 3

実施例 1 において、流動化剤のクロロホルム処理残存成分の熱分解成分中に、少なくとも環状シロキサン構造（前記一般式 B；ただし  $3 \leq n$ ）を含むように疎水化処理剤の種類、混合条件、熱処理条件等を調整した以外は実施例 1 と同様にして評価した。該流動化剤のクロロホルム処理残存成分の熱分解成分の P y - G C M S クロマトグラムを図 1 に示した。

【 0 1 0 6 】

## 実施例 4

実施例 1 において、流動化剤のクロロホルム処理残存成分の熱分解成分中に、少なくとも環状シロキサン構造（一般式 B；ただし  $4 \leq n$ ）を含むように疎水化処理剤の種類、混合条件、熱処理条件等を調整した以外は実施例 1 と同様にして評価した。該流動化剤のクロロホルム処理残存成分の熱分解成分の P y - G C M S クロマトグラムを図 2 に示した。

【 0 1 0 7 】

## 実施例 5

実施例 1 において、無機微粒子に処理する疎水化処理剤をヘキサエチルジシラザンとした以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 1 0 8 】

## 実施例 6

実施例 1 において、無機微粒子に処理するポリジメチルシロキサンを 1. 0 重量部として、処理後の加熱処理を行わなかった以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 1 0 9 】

## 実施例 7

実施例 1 において、母体外添剤である無機微粒子を酸化チタン T A F 1 1 0 A（富士チタン工業社製；一次粒子の平均粒径 5 0 n m）とした以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 1 1 0 】

#### 実施例 8

実施例 1 において、母体外添剤である無機微粒子をアルミナ A l o x i d e - C（日本アエロジル社製；一次粒子の平均粒径 1 3 n m）とした以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 1 1 1 】

#### 実施例 9

実施例 1 において、外添剤としてヘキサメチルジシラザンで疎水化処理したシリカ O X - 5 0（日本アエロジル社製；一次粒子の平均粒径 4 0 n m）1. 0 部と着色粒子 1 0 0 部、粘度 1 0 0 c s のポリジメチルシロキサン（信越化学社製）0. 1 部をヘンシェルミキサーで、該トナーのクロロホルム処理残存成分の熱分解成分中に環状シロキサンを含むような前処理を含む条件で混合してトナーを製造した以外は実施例 1 と同様にして評価した。該トナーのクロロホルム処理残存成分の熱分解成分の P y - G C M S クロマトグラムを図 3 に示した。

【 0 1 1 2 】

#### 実施例 1 0

実施例 1 において、外添剤として疎水性シリカ H 2 0 0 0（クラリアントジャパン；一次粒子の平均粒径 1 0 n m）0. 2 部を併用してトナーに混合して現像剤として用いた以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 1 1 3 】

#### 実施例 1 1

実施例 1 において、外添剤として疎水性シリカ H 2 0 0 0（クラリアントジャパン社製；一次粒子の平均粒径 1 0 n m）0. 2 部と酸化チタン M T - 1 5 0 A F M（テイカ社製；一次粒子の平均粒径 1 5 n m）0. 3 部を併用してトナーに混合して用いた以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 1 1 4 】

## 実施例 1 2

実施例 1 において、外添剤としてアクリル樹脂微粒子MP-1000（平均粒径400nm、総研化学社製）を0.5部併用してトナーに混合して用いた以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【0115】

## 実施例 1 3

実施例 1 において、外添剤として疎水性シリカH2000（クラリアントジャパン；一次粒子の平均粒径10nm）0.5部とアクリル樹脂微粒子MP-1000（平均粒径400nm、総研化学社製）を0.5部併用してトナーに混合して用いた以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【0116】

## 実施例 1 4

実施例 1 において、用いた評価機が、4色の現像部が非磁性一成分系現像剤を1つのベルト感光体に各色順次現像し、中間転写体に順次転写し、紙等に4色を一括転写する方式のフルカラーレーザープリンター イプシオ 5000（リコー社製、評価機Bと呼ぶ）により評価した以外は実施例 1 と同様にして評価した。評価機Bの現像部は弾性体からなる現像ローラーと層厚規制のステンレスブレードからなる非磁性一成分現像ユニットを搭載している。また、感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式である。

【0117】

## 実施例 1 5

実施例 1 において、用いた評価機が、4色用の非磁性一成分系の現像部と4色用の感光体を有し、紙等に順次転写するタンデム方式のフルカラーLEDプリンター GL8300（富士通社製、評価機Cと呼ぶ）により評価した以外は実施例 1 と同様にして評価した。評価機Cの現像部は弾性体からなる現像ローラーと層厚規制のステンレスブレードからなる非磁性一成分現像ユニットを搭載している。また、感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式である。

【0118】

## 実施例 1 6

実施例 1 において、用いた評価機が、静電荷像担持体を転写材の密着で駆動させる機構を含む非磁性二成分現像ユニットを搭載した両面同時印刷可能なフルカラーオンデマンド印刷機、DCP 3 2 D (X E I K O N 社製) にて評価した以外は実施例 1 と同様にして評価した。オープン定着温度は 1 4 0 °C に設定し、必要に応じて、印刷速度を 1 5 p p m / A 4 、 3 5 p p m / A 4 とした。

【 0 1 1 9 】

## 比較例 1

実施例 1 において、一次粒子の平均粒径が、1 5 0 n m である外添剤母体の無機微粒子を用いた以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 1 2 0 】

## 比較例 2

実施例 1 において、流動化剤のクロロホルム処理残存成分にオルガノポリシロキサン構造を含まないような疎水化処理剤、混合条件、熱処理条件を調整した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【 0 1 2 1 】

## 比較例 3

実施例 1 において、流動化剤のクロロホルム処理残存成分の熱分解成分中に環状シロキサン構造 (前記一般式 B) を含まないよう疎水化処理剤、混合条件、熱処理条件を調整した以外は実施例 1 と同様にして評価した。得られた P y - G C M S クロマトグラムを図 4 に示した。

【 0 1 2 2 】

## 比較例 4

実施例 1 において、流動化剤のクロロホルム処理残存成分の熱分解成分中に環状シロキサン構造 (前記一般式 B) を含まないよう疎水化処理剤、混合条件、熱処理条件を調整した以外は実施例 1 と同様にして評価した。得られた P y - G C M S クロマトグラムを図 5 に示した。

【 0 1 2 3 】

## 比較例 5

実施例 1 において、トナーのクロロホルム処理残存成分の熱分解成分中に環状シロキサン構造（一般式 B）を含まないよう疎水化処理剤、混合条件、熱処理条件を調整した以外は実施例 1 と同様にして評価した。得られた P y - G C M S クロマトグラムを図 6 に示した。

## 【 0 1 2 4 】

## （評価項目）

いずれの項目も 7 % 画像面積の画像チャートを 1 0 0 0 0 枚ランニング出力した後に以下に述べる評価を行った。

## 【 0 1 2 5 】

## 1) 画像濃度

ベタ画像をリコー社製 6 0 0 0 ペーパーに画像出力後、画像濃度を X - R i t e (X - R i t e 社製) により測定。これを 4 色単独に行い平均を求めた。この値が、1. 0 以上 1. 4 未満の場合は ×、1. 4 以上 1. 8 未満の場合は ○、1. 8 以上 2. 2 未満の場合は ◎ とした。

## 【 0 1 2 6 】

## 2) 細線再現性

6 0 0 d p i の細線画像をリコー社製タイプ 6 0 0 0 ペーパーに出力させ、細線のにじみ度合いを段階見本と比較した。×、△、○、◎の順にランクが良くなる。これを 4 色重ねて行った。

## 【 0 1 2 7 】

## 3) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を 9 3 8 スペクトロデンシトメーター (X - R i t e 社製) により測定。画像濃度の差が少ない方が地肌汚れは良く、×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

## 【 0 1 2 8 】

## 4) ハーフトーン再現性

1 ドット (フルドット) 書き込みと 1 ドットの空白からなる連続したハーフトーン画像を非常にラフな普通紙 (J A w e r 社製 S a b r e - X 8 0 ペーパー)

に4色重ねて出力させ、ドットの再現度合いを段階見本と比較した。×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

【0129】

#### 5) 文字画像内部の白抜け

文字部画像をリコー社製タイプDXのOHPシートに4色重ねて出力させ、文字部の線画像内部が抜けるトナー未転写頻度を段階見本と比較した。×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

【0130】

【表1】

評価結果

	画像濃度	細線再現性	地肌汚れ	ハーフトーン再現性	文字部白抜け	シロキサン構造*1)
実施例1	◎	○	○	○	◎	○
実施例2	◎	○	◎	○	◎	○
実施例3	◎	○	○	○	◎	○
実施例4	◎	○	◎	◎	◎	○
実施例5	○	○	△	○	△	○
実施例6	○	○	○	○	△	○
実施例7	○	○	○	△	○	○
実施例8	○	○	○	○	△	○
実施例9	○	△	○	○	○	○
実施例10	◎	○	◎	○	◎	○
実施例11	◎	○	◎	◎	◎	○
実施例12	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例13	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例14	○	○	○	○	◎	○
実施例15	○	○	○	○	◎	○
実施例16	◎	○	○	○	◎	○
比較例1	×	×	×	×	×	○
比較例2	×	×	△	×	×	×
比較例3	×	×	△	×	×	×
比較例4	△	△	△	×	×	×
比較例5	△	△	△	×	×	×

\* 1) 使用した外添剤あるいはトナーの溶媒処理残存成分中にオルガノポリシロキサン構造あるいはオルガノポリシロキサン構造（一般式A）、または、該溶媒処理残存成分の熱分解成分中に環状シロキサン構造を含むものを○、含まないものを×とした。

【0131】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、流動化剤の溶媒処理残存成分に少なくともオルガノポリシロキサン構造を含むあるいは、該溶媒処理残存成分の熱分解成分中に、少なくとも環状シロキサン構造を含む疎水化処理無機微粒子を外添剤として用いることによ

り、帯電装置、現像装置、感光体、中間転写体が現像剤によって汚染されることがなく高品位な画像を長期間、多数枚繰り返し使用しても適正な画像濃度で地肌汚れが極めて少ない現像剤及びそれに用いられる外添剤が提供でき、これを用いた電子写真現像装置を提供できる。また、どのような転写媒体に対しても、再現性のある画像ぼけ、チリがなく転写抜けのない安定した画像を形成できる現像剤及びそれに用いられる外添剤を提供でき、これを用いた電子写真現像装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 3 のクロロホルム処理残存成分の熱分解成分の P y - G C M S クロマトグラムである。

【図 2】

実施例 4 のクロロホルム処理残存成分の熱分解成分の P y - G C M S クロマトグラムである。

【図 3】

実施例 9 のクロロホルム処理残存成分の熱分解成分の P y - G C M S クロマトグラムである。

【図 4】

比較例 3 のクロロホルム処理残存成分の熱分解成分の P y - G C M S クロマトグラムである。

【図 5】

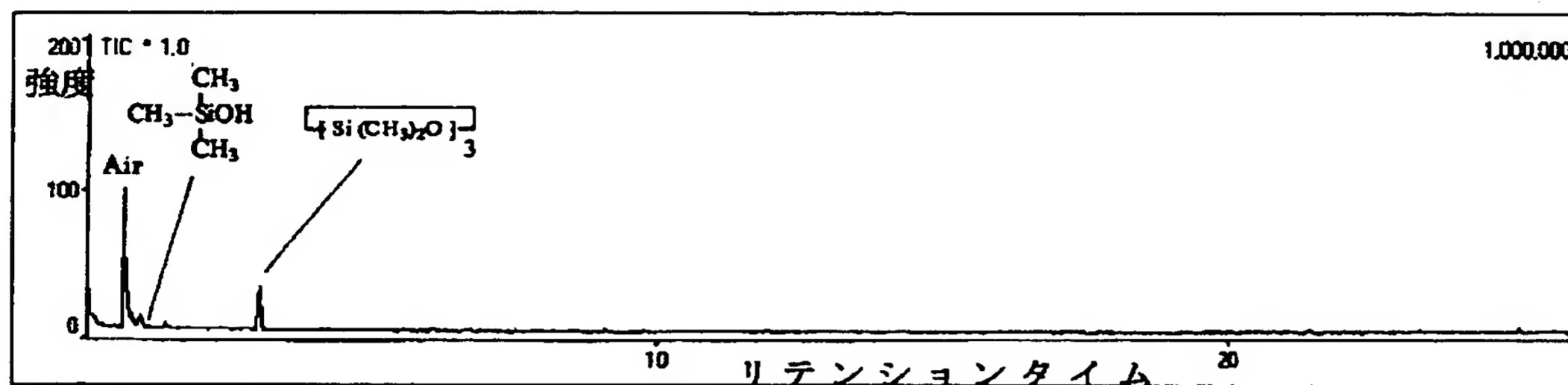
比較例 4 のクロロホルム処理残存成分の熱分解成分の P y - G C M S クロマトグラムである。

【図 6】

比較例 5 のクロロホルム処理残存成分の熱分解成分の P y - G C M S クロマトグラムである。

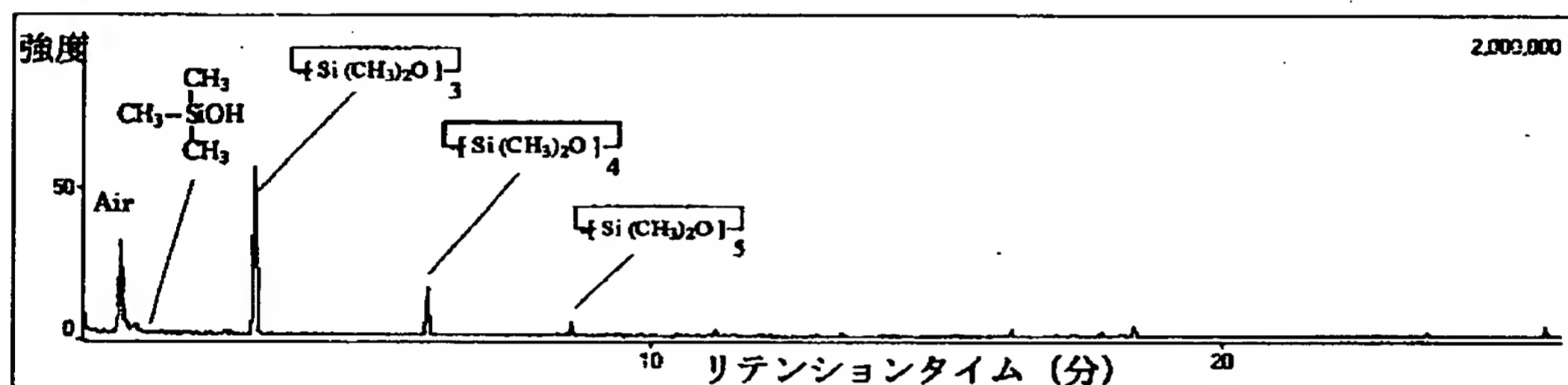
【書類名】 図面

【図 1】



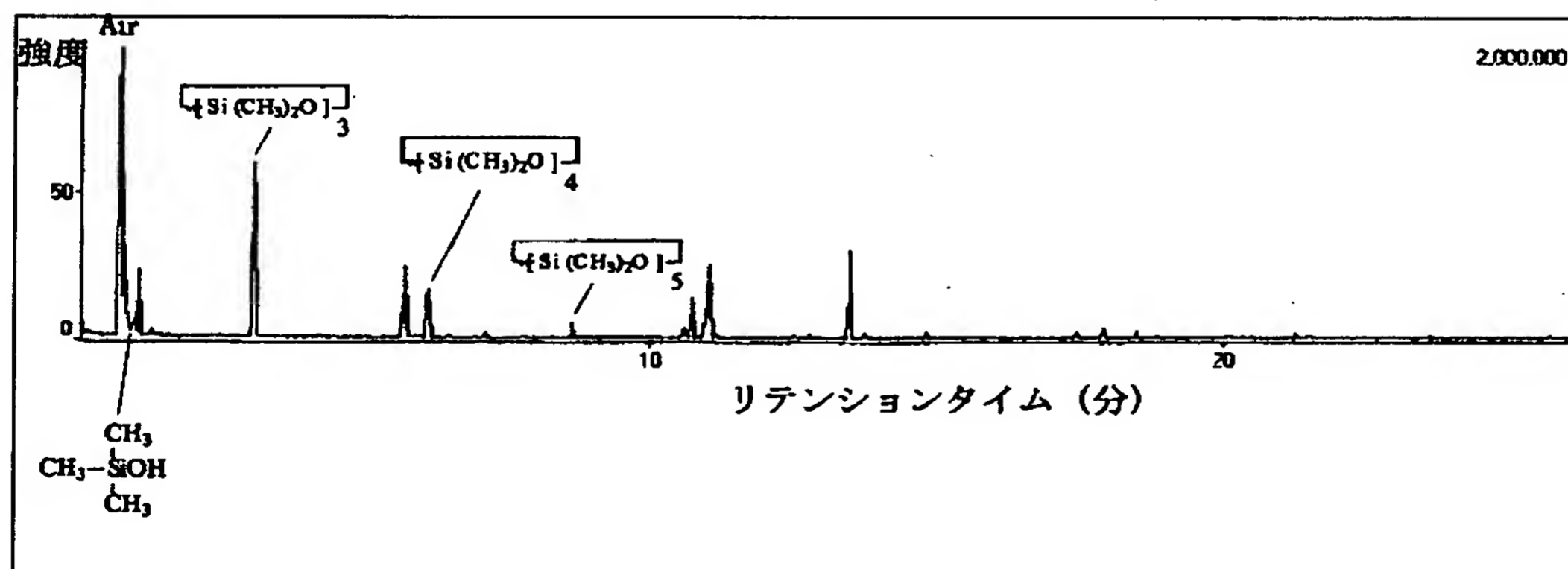
Py-GCMS クロマトグラム

【図 2】



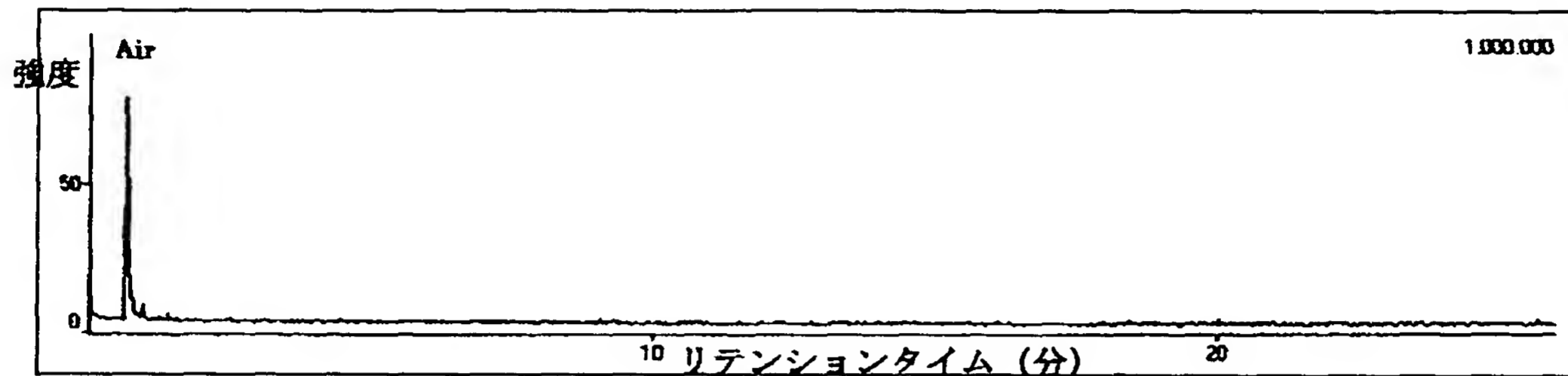
Py-GCMS クロマトグラム

【図 3】



Py-GCMS クロマトグラム

【図 4】



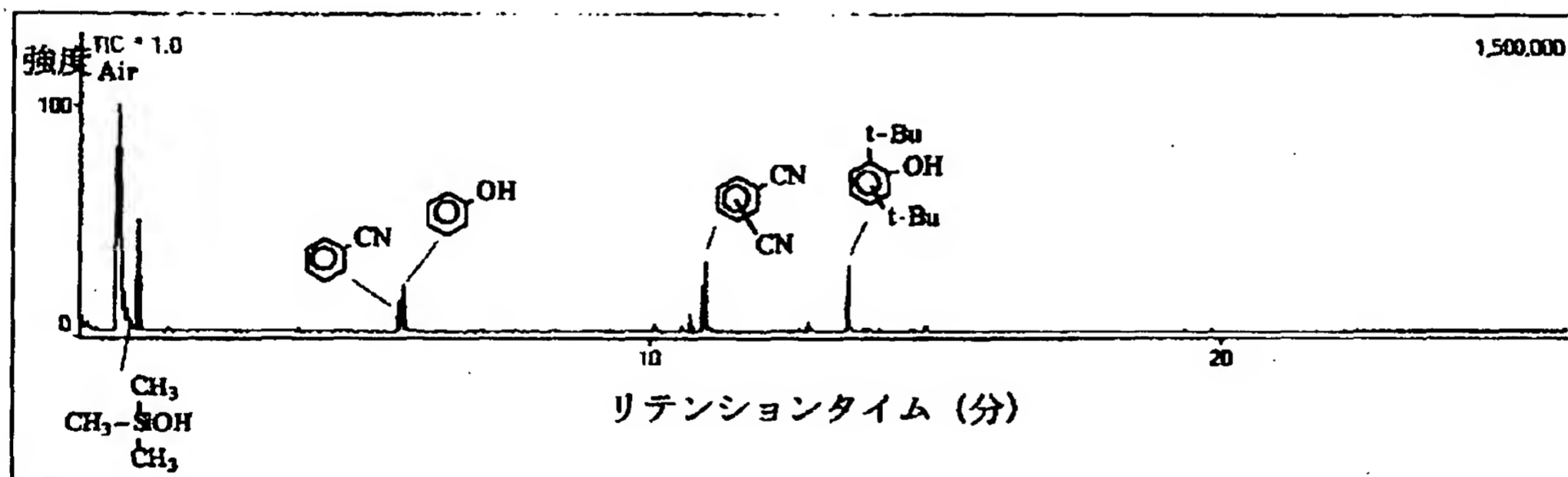
Py-GCMS クロマトグラム

【図 5】



Py-GCMS クロマトグラム

【図 6】



Py-GCMS クロマトグラム

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 帯電装置、現像装置、感光体、中間転写体が現像剤によって汚染され  
ることなく高品位な画像、特に長期間、多数枚繰り返し使用しても適正な画像濃  
度で地肌汚れが極めて少ない現像剤及びそれに用いられる外添剤を提供する。

【解決手段】 疎水化处理された一次粒子の平均粒径が 1 0 0 n m 以下の無機微  
粒子からなり、該溶媒処理残存成分に少なくともオルガノポリシロキサン構造を  
含むことを特徴とする電子写真トナー用外添剤。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
氏 名 株式会社リコー